

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-57148

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 D 53/36  
53/04  
53/34

識別記号

1 0 3 Z  
A  
A

庁内整理番号

9042-4D  
9042-4D  
6953-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-224289

(22)出願日

平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 金坂 浩行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

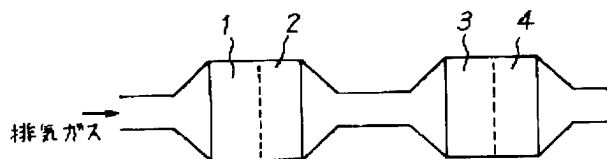
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒装置

(57)【要約】

【目的】 内燃機関の排気カスを浄化するための、十分な炭化水素の浄化能力を持つ排気ガス浄化用触媒装置を得る。

【構成】 排気ガス流の上流側に炭化水素の吸着、改質剤としてのゼオライトから成る吸着剤層と、下流側に触媒活性成分を含む無機物から成る触媒層を備えた排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層と同一のハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ備えた触媒を直列状に2個以上配置して構成する。或いは吸着剤層を備えたハニカム担体を排気ガス流の上流側に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライト層と、これとは異なる下流側のゼオライト層から構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス流の上流側の炭化水素の吸着、改質剤としてのゼオライトから成る吸着剤層領域と、下流側に触媒活性成分を含む無機物から成る触媒層領域を備えた排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層とを同一のハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ備えた触媒を、直列状に2個以上配置したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒装置

【請求項2】 請求項1記載の排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層を備えたハニカム担体を排気ガス流の上流側に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライト層と、これとは異なる下流側のゼオライト層から成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒装置

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、内燃機関の排気ガス浄化用触媒装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 内燃機関の排気ガス浄化のため、排気ガス浄化用触媒が現在使用されており、多数の触媒が提案されている。これ等の触媒は排気ガス浄化用触媒装置内に配設され使用されている。かかる状況下で排気ガスの有害成分のうちの炭化水素の排気浄化能の向上が環境問題の上からも求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 炭化水素の浄化能はガスの温度の影響、炭化水素種の影響を強く受ける。従来の貴金属触媒のみを用いた排気ガス浄化用触媒装置では、このような排気ガスの温度の影響やエンジンの燃焼状態の違いによる炭化水素種の影響により、充分な炭化水素の浄化能力が得られないという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、ハニカム担体の前部即ち排気ガス流の上流側に炭化水素の吸着、改質材としてのゼオライトをコーティングし、後部即ち排気ガス流の下流側に触媒活性成分を含む無機物をコーティングして触媒とし、その触媒を直列状に2個以上配置し排気ガス浄化用触媒装置とするか、または、ハニカム担体の前部即ち排気ガス流の上流側に炭化水素の吸着、改質を行なうゼオライトをコーティングし、後部即ち排気ガス流の下流側に前部と異なる炭化水素の吸着、改質特性をもつゼオライトをコーティングし、更に触媒層を備えた別のハニカム担体を排気ガス流の下流側に配置して排気ガス浄化用触媒装置とすることにより、充分な炭化水素の浄化能力を持つ排気ガス浄化用触媒装置が得られることを知見しこの発明を達成するに至った。

## 【0005】

【作用】 内燃機関の排気ガス浄化のため、排気ガス浄化

用触媒が現在使用されているが、前述の如く、排気ガスのうち、炭化水素の浄化能はガスの温度の影響、炭化水素種の影響を強く受ける。従来の貴金属触媒のみを用いた排気ガス浄化用触媒装置では、このような排気ガスの温度の影響やエンジンの燃焼状態の違いによる炭化水素種の影響により、充分な炭化水素の浄化能力が得られないという問題があった。

【0006】 本発明の第1の発明の排気ガス浄化用触媒装置においては、排気ガス流の上流側の炭化水素の吸着、改質剤としてのゼオライトから成る吸着剤層領域と、下流側に触媒活性成分を含む無機物から成る触媒層領域を備えた排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層とを同一のハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ備えた触媒を、直列状に2個以上配置した排気ガス浄化用触媒装置としている。

【0007】 図1は第1の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置を示す図、図1の装置は触媒を直列状に2個配置したもので、1は第1の触媒の吸着剤層、2は第1の触媒の触媒層、3は第2の触媒の吸着剤層、4は第2の触媒の触媒層を示す。

【0008】 また第2の発明においては、吸着剤層の備えたハニカム担体を排気ガス流の上流側に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライト層とこれとは異なる下流側のゼオライト層から構成された排気ガス浄化用触媒装置としている。図2は第2の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置の吸着剤層を備えたハニカム担体を示す図で5は排気ガス上流側のゼオライト層、6は排気ガス下流側のゼオライト層を示す。

【0009】 ゼオライトは、炭化水素を吸着する能力を有しておりその吸着特性は、ゼオライトの種類やイオン交換を行なう元素の種類により異なっている。また、ゼオライトには、炭化水素の吸着能のみではなく、炭化水素を改質する特性を有しており、これもゼオライトの種類やイオン交換を行なう元素の種類により異なっている。

【0010】 本発明の装置においては貴金属触媒の前部即ち排気ガス流の上流側にゼオライトを用いた改質、吸着材を配置することにより、エンジンより放出される排気ガス中の炭化水素を改質、吸着材の部分でガス温度が低温の時には吸着することにより除去し、ガス温度が上昇した時には貴金属触媒で反応しやすく炭化水素種に改質することにより炭化水素の浄化能を向上させる。また、異なるゼオライトを用いて2個以上の組合せて用いているため排気ガス中の幅広い炭化水素種に対応でき、広い範囲での炭化水素の浄化能の向上に寄与する。

## 【0011】

【実施例】 以下、この発明を実施例および比較例により説明する。

## 実施例1

Ce を3重量%担持し熱安定化した活性アルミナ粉末 (BET比表面積120m<sup>2</sup>/g) を攪拌しながら、ジエチロジアン・ビス硝酸塩溶液を噴霧し、乾燥後、空气中で400℃で2時間焼成して白金担持量1.0重量%の白金担持アルミナを得た。また、硝酸セリウム溶液、活性アルミナ粉末 (BET比表面積120m<sup>2</sup>/g) を用い、同様の方法でセリウム担持量1.0重量%のセリウム担持アルミナ粉末を得た。

【0012】上記白金担持アルミナ粉末1.266g、セリウム担持アルミナ粉末126g、CeO<sub>2</sub>粉末384g、及び硝酸酸性アルコサノール(コーヤイトアルミナ10重量%懸濁液に、10重量%硝酸セリウム溶液を加えて得られたもの) 2.22gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液を用いてコーヤイト型モノリス担体2個について同様にして、後方部分のみを浸漬したのちエアブローで全分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成する工程を3回繰り返して、約270g/Lのコート量の触媒コート層を得た。

【0013】さらに、上記コーヤイト担体の1個について前方部分をモルテナイト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%) 1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアブローで全分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成する工程を3回繰り返してコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No. 1Aを調整した。

【0014】上記の貴金属スラリーのみをコーティングしたモノリス担体について前方部分をZSM-5ゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%) 1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアブローで全分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成する工程を3回繰り返してコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No. 1Bを調整した。

【0015】調製した触媒1Aを前方にして直列状に配置して触媒装置1を得た。

#### 【0016】実施例2

一方のゼオライト粉末としてモルテナイトの代わりにY型ゼオライトを用いた以外は、実施例1の触媒装置No. 1と同様にして、触媒装置2を調製した。実施例1と同様にして貴金属触媒をコーティングした担体の1個について前方部分をY型ゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%) 1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアブローで全分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成する工程を3回繰り返してコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No. 2Aを調製した。

【0017】もう1個のコーティング担体は実施例1と

同様にZSM-5ゼオライトをコーティングし触媒No. 2Bを調製した。調製した触媒No. 2Aを前方にして直列状に配置して触媒装置2を得た。

#### 【0018】実施例3

一方のゼオライト粉末としてモルテナイトの代わりにX型ゼオライトを用いた以外は、実施例1の触媒装置No. 1と同様にして、触媒装置No. 3を調整した。実施例1と同様にして貴金属触媒をコーティングした担体の1個について前方部分をX型ゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%) 1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアブローで全分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成する工程を3回繰り返してコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No. 3Aを調製した。

【0019】もう1個のコーティング担体は実施例1と同様にZSM-5ゼオライトをコーティングし触媒No. 3Bを調製した。調製した触媒No. 3Aを前方にして直列状に配置して触媒装置3を得た。

#### 【0020】実施例4

実施例1と同様にしてモルテナイト、ZSM-5を含むスラリーを調製しモノリス担体の前部にモルテナイトを後部にZSM-5をコーティングし触媒No. 4Aを調製した。実施例1と同様な貴金属を含むスラリーを調製しモノリス担体全部にコーティングを行い触媒No. 4Bを調製した。

【0021】調製した触媒No. 4Aを前方にして直列状に配置して触媒装置4を得た。

#### 【0022】実施例5

実施例2と同様にしてY型ゼオライト、ZSM-5を含むスラリーを調製しモノリス担体の前部にY型ゼオライトを後部にZSM-5をコーティングし触媒No. 5Aを調製した。実施例1と同様な貴金属を含むスラリーを調製しモノリス担体全部にコーティングを行い触媒No. 5Bを調製した。

【0023】調製した触媒No. 5Aを前方にして直列状に配置して触媒装置5を得た。

#### 【0024】実施例6

実施例3と同様にしてX型ゼオライト、ZSM-5を含むスラリーを調製しモノリス担体の前部にX型ゼオライトを、後部にZSM-5をコーティングし触媒No. 6Aを調製した。実施例1と同様な貴金属を含むスラリーを調製しモノリス担体全部にコーティングを行い触媒No. 6Bを調製した。

【0025】調製した触媒6Aを前方にして直列状に配置して触媒装置6を得た。

#### 【0026】実施例7

Ce を3重量%担持し熱安定化した活性アルミナ粉末 (BET比表面積120m<sup>2</sup>/g) を攪拌しながら、ジエチロジアン・ビス硝酸塩溶液を噴霧し、乾燥後、空气中

400℃で2時間焼成してハゼウム担持量1.0重量%のハゼウム担持アルミナ粉末を得た。また、硝酸ロジウム溶液、活性アルミナ粉末(B.E.1比表面190m<sup>2</sup>/g)を用い、同様の方法でロジウム担持量1.0重量%のロジウム担持アルミナ粉末を得た。

【0027】上記ハゼウム担持アルミナ粉末1266g、ロジウム担持アルミナ粉末126g、CeO<sub>2</sub>粉末384g、及び硝酸酸性ガラスゾル(メーヤードアルミナ10重量%硝酸液に、10重量%硝酸水溶液を加えて得られたゾル)2.222gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液を用いてコーティング型モノリス担体1個について同様にして、後方部分のみを浸漬したのちエアーフローして余分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空中で焼成する工程を3回繰り返し、約270g/Lのコート量の触媒コート層を得た。

【0028】さらに、上記コーティング担体の1個について前方部分をゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%)1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアーフローで余分なスラリーを除去し乾燥後、400℃で2時間空中で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No.7Aを調製した。

【0029】上記の貴金属スラリーのみをコーティングしたモノリス担体について前方部分をZSM-5ゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%)1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアーフローで余分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空中で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No.7Bを調製した。

【0030】調製した触媒No.7Aを前方にして直列状に配置して触媒装置7を得た。

#### 【0031】実施例8

一方のゼオライト粉末としてモデルナイトの代りにY型ゼオライトを用いた以外は、実施例7の触媒装置No.7と同様にして、触媒装置8を調製した。実施例7と同様にして貴金属触媒をコーティングした担体の1個について前方部分をY型ゼオライト粉末1,800g、シリカゾル(固形分20%)1,170g、及び水1,170gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕したスラリー液に浸漬したのちエアーフローで余分なスラリーを除去し乾燥した後、400℃で2時間空中で焼成する工程を3回繰り返しコート量が約270g/Lとなるようにコーティングを行い触媒No.8Aを調製した。

【0032】もう1個のコーティング担体は実施例1と同様にZSM-5ゼオライトをコーティングし触媒No.8Bを調製した。調製した触媒No.8Aを前方にして直

列状に配置して触媒装置8を得た。

【0033】上記に示した実施例では、ゼオライトとしてモデルナイト、Y型ゼオライト、X型ゼオライトを用いた例を示したがそれ以外のゼオライトとして2~10Åの細孔径を持つゼオライトならば、同様にして用いることができる。またゼオライトとして銅、鉄、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル等の金属またはPd、Pt、Rh等の貴金属溶液を用いてイオン交換を行なったゼオライトを用いても同様な効果が得られる。

#### 【0034】比較例1~4

比較例として触媒装置1の触媒1Aのみを用いた比較例1の触媒装置No.101と、触媒装置4の触媒4Bのみを用いた比較例2の触媒装置No.401と、触媒装置4の触媒4Aとしてモデルナイトのみをコーティングした比較例3触媒装置No.402と、触媒装置7の触媒No.7Aのみを用いた比較例4の触媒装置No.701を調製した。

【0035】上記各実施例、比較例の触媒について車両(日産自動車(株)製セドリック排気量2000cc)を用いて図3、表1のHC排出特性を示すLA-4モードエミッションでのHC浄化率を評価した結果を表2に示す。

#### 【0036】

表1、LA-4モードHC成分組成

HC成分	組成比率
オレフィン系	40 %
アロマ系	30 %
パラフィン系	30 %

#### 【0037】

表2、評価結果

触媒装置	HC浄化率	備考
1	94 %	実施例1
2	90 %	実施例2
3	93 %	実施例3
4	95 %	実施例4

5	90 %	実施例5
6	94 %	実施例6
7	96 %	実施例7
8	92 %	実施例8
101	88 %	比較例1
401	83 %	比較例2
402	87 %	比較例3
701	89 %	比較例4

## 【0038】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、排気ガス流の上流側の炭化水素の吸着、改質剤としてのゼオライトから成る吸着剤層領域と、下流側に触媒活性成分を含む無機物から成る触媒層領域を備えた排気ガス浄化用触媒装置において、吸着剤層と触媒層とを同一のハニカム担体の排気ガス流の上流側と下流側にそれぞれ備えた触媒を、直列状に2個以上配置し排気ガス\*

\*浄化用触媒装置とするか、または、吸着剤層を備えたハニカム担体を排気ガス流の上流側に備え、触媒層を備えた別のハニカム担体を下流側に備え、更に上記吸着剤層が排気ガス流の上流側のゼオライト層と、これとは異なる下流側のゼオライト層から成る排気ガス浄化用触媒装置とすることにより、十分な炭化水素の浄化能力を持つ排気ガス浄化用触媒装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置の配置図である。

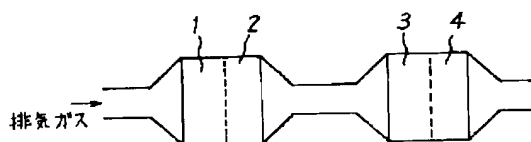
【図2】第2の発明の一例の排気ガス浄化用触媒装置の吸着剤層の備えたハニカム担体の配置図である。

【図3】実施例および比較例の触媒のHC浄化率測定試験におけるI.A-4モード運転のHC排出状況を示す線図である。

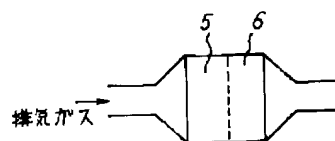
## 【符号の説明】

- 1 第1の触媒の吸着剤層
- 2 第1の触媒の触媒層
- 3 第2の触媒の吸着剤層
- 4 第2の触媒の触媒層
- 5 排気ガス上流側のゼオライト層
- 6 排気ガス下流側のゼオライト層

【図1】



【図2】



【図3】

